

氏 名	酒 井 護
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 4884 号
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当者
学 位 論 文 名	量子化学的推論法を用いた廃棄物焼却施設より排出される ポリ臭素化ポリ塩素化ダイオキシン類に関する研究 (Properties for Polybromo/Polychloro Dioxin-analogues Emitted from Solid Waste Incinerators as Studied by a Quantum and Deductive Chemistry Approach)
論文審査委員	主査 教授 工 位 武 治 副査 教授 中 島 信 昭 副査 助教授 佐 藤 和 信

論 文 内 容 の 要 旨

2, 3, 7, 8 四塩素化ジベンゾパラジオキシンは単純な構造であるが、非常に強い毒性を有している。この物質と同じ骨格を有し、塩素の置換数や置換位置の違う化合物群は全部で 75 種類存在し、その起源としては、農薬中の不純物や廃棄物焼却施設からのものが主要なものとされている。近年これらの塩素化物以外にも、この骨格に塩素と臭素が同時に結合したような化合物についても同等の毒性が指摘されており、その発生抑制対策を行うことが課題となっている。しかし、このような化合物は化学的に膨大な数の異性体が存在することから、そのすべてについて、熱化学的諸量を測定することは不可能である。そこで、ポリ臭素化ポリ塩素化ダイオキシン類をモデルケースとして選び、最子化学的推論法の適用を試みた。そのために、この系について化学的に可能な全分子について Gaussian03 による半経験的量子化学計算を行い最適化構造と生成熱および自由エネルギーを求めた。

その結果、最適化構造としては、結合しているハロゲンの種類と位置により整理できることを示した。また、今回計算した D_{2h} 対称を持つ 4 種類の骨格では、骨格 - ハロゲンの結合距離に関して隣接位置に置換するハロゲンにより決定されることを初めて示した。

また、生成熱および自由エネルギーは、置換しているハロゲンの位置をダミー変数で表した重回帰式により、Gaussian による計算結果を再現できることを示し、理論的予測式を導出した。さらにこの重回帰式の係数から、廃棄物焼却施設でのポリ塩素化ジベンゾパラジオキシンの脱塩素化反応を仮定し、実際に観測されている同族体および異性体分布に関して検証した。

これらの結果として、最子化学的推論法は、熱化学的諸量を単純な式で表現できるという点において有用であることを示した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、ダイオキシン化学、及びダイキシン問題に関して、化学推論学的なアプローチを展開した理論的な研究である。2, 3, 7, 8 四塩素化ジベンゾパラジオキシンは単純な構造であるが、非常に強い毒性を有しているために、存在そのもの及び生成過程そのものが大きな社会問題となって久しい。この物質と同じ骨格を有し、塩素の置換数や置換位置の違う化合物群は全部で 75 種類存在し、その起源としては、農薬中の不純物や廃棄物焼却施設からのものが主要なものとされている。近年これらの塩素化物以外にも、この骨格に塩素と臭素が同時に結合したような化合物についても同等の毒性が指摘されており、その発生抑制対策を行うことが課

題となっている。しかし、このような化合物は化学的に膨大な数の異性体が存在することから、そのすべてについて、熱化学的諸量を実験的に測定することは不可能である。そこで、本論文では、ポリ臭素化ポリ塩素化ダイオキシン類をモデルケースとして選び、新たに量子化学的推論法の系統的適用を試みた。そのために、この系について化学的に可能な全ての分子について Gaussian03 による半経験的量子化学計算 (PM3) を行い、最適化構造と生成熱および自由エネルギーを求めた。

その結果、最適化構造としては、結合しているハロゲンの種類と位置により、系統的に整理できることを示した。また、今回計算した D_{2h} 対称を持つ 4 種類の骨格では、骨格 - ハロゲンの結合距離は、隣接位置に置換するハロゲンにより支配されることを初めて示した (隣接置換基効果)。また、熱力学的物理量としてのダイオキシンの生成熱および自由エネルギーは、置換しているハロゲンの位置をダミー変数で表した重回帰式により、Gaussian03 による計算結果をよく再現できることを示し、これらの諸量に関する理論的予測式を導出した。ハロゲンの位置と数をしてすれば、これらの量を容易に予測できる理論式を導出した。さらに、この重回帰式の係数から、大阪市内廃棄物焼却施設でのポリ塩素化ジベンゾパラジオキシンの脱塩素化反応を仮定し、実際に観測されている同族体および異性体分布に関して説明できることを初めて検証した。その結果、量子化学的推論法が熱化学的諸量を単純な式で表現できるという点において有用であることを示した。

以上のように、本論文は、ダイオキシン化学及びダイオキシン問題の具体的な課題に対して、量子化学的な推論法が有用であることを初めて例証し、ダイオキシン化学の発展とダイオキシン問題の解決に寄与するところが大きく、博士 (理学) を授与するに値すると審査した。